

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/a municipiului București
17 martie 2018
Clasa a XII-a

Varianța 1

Subiectul I 20 puncte

A. Un amestec de metanol și benzen, în raport molar 2 : 3, are puterea calorică inferioară de 37,45 MJ/kg. La arderea unui mol de benzen se degajă de 4,5 ori mai multă căldură decât la arderea unui mol de metanol, apa obținută fiind în stare gazoasă. Se cer:

- a) calculați puterea calorică inferioară a unui amestec echimolar de metanol și benzen;
b) calculați puterea calorică superioară a metanolului, știind că entalpia standard de vaporizare a apei este $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 = 44 \text{ kJ/mol}$.

B. La 20⁰ C, într-un calorimetru cu capacitatea calorică $C = 3 \text{ J/K}$, se introduc 4 g NaOH și 146 mL de apă distilată ($\rho = 1 \text{ g/mL}$). După dizolvare, sistemul calorimetric se răcește la 20⁰ C și apoi soluția de NaOH se neutralizează cu o soluție de HCl de concentrație 1 M ($\rho_s \cong 1 \text{ g/mL}$), având temperatura 20⁰ C. Toate soluțiile au căldura specifică $c = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Știind că entalpia molară de dizolvare a NaOH este $\Delta_{\text{diz}} H_{\text{NaOH}(s)}^0 = -41,3 \text{ kJ/mol}$ și entalpia de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare este $\Delta_{\text{neutr}} H^0 = -57,25 \text{ kJ/mol}$ de apă formată, se cer:

- a) temperatura soluției obținute după dizolvarea NaOH;
b) temperatura soluției finale, după neutralizare.

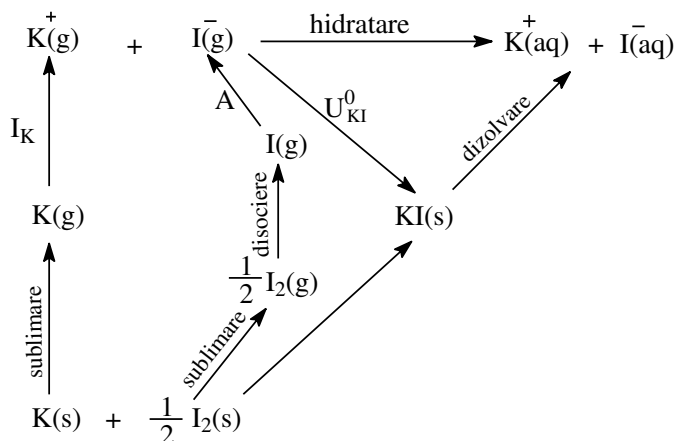
Subiectul II 25 puncte

Se cunosc datele termochimice din tabelul următor:

$\Delta_{\text{subl}} H_{\text{K}(s)}^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{subl}} H_{\text{I}_2(s)}^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{dis}} H_{\text{I}_2(g)}^0$ (kJ/mol)	$I_{\text{K}(g)}$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{diz}} H_{\text{KI}(s)}^0$ (kJ/mol)	$I_1 \text{ I}(g)$ (kJ/mol)	$\Delta_f H_{\text{KI}(s)}^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{hydr}} H_{\text{K}^+(aq)}^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{hydr}} H_{\text{I}^-(aq)}^0$ (kJ/mol)
87,8	62,8	152,5	+ 419,2	+ 19,35	1008,4	- 327,9	- 320	- 308

în care: $\Delta_{\text{subl}} H_{\text{K}(s)}^0$ - entalpia standard de sublimare a potasiului, $\Delta_{\text{subl}} H_{\text{I}_2(s)}^0$ - entalpia standard de sublimare a iodului, $I_{\text{K}(g)}$ - energia de ionizare a potasiului, $I_1 \text{ I}(g)$ - prima energie de ionizare a iodului, $\Delta_{\text{diz}} H_{\text{KI}(s)}^0$ - entalpia standard de dizolvare a iodurii de potasiu, $\Delta_f H_{\text{KI}(s)}^0$ - entalpia standard de formare a iodurii de potasiu, $\Delta_{\text{hydr}} H_{\text{K}^+(aq)}^0$ și $\Delta_{\text{hydr}} H_{\text{I}^-(aq)}^0$ - entalpia standard de hidratare a ionului de K^+ , respectiv a ionului de I^- .

De asemenea, se dau ciclurile:



A) Se dizolvă 1 mol de KI(s) într-o cantitate mare de apă, obținându-se o soluție foarte diluată. Folosind ciclurile de mai sus și datele termochimice din tabelul dat, calculați:

a) energia de rețea a iodurii de potasiu, $U_{\text{KI(s)}}^0$ (energia care se degajă la formarea unui mol de KI(s) (cristal) ca urmare a atracțiilor electrostatice între ionii gazoși de sarcini opuse $\text{K}_{(\text{g})}^+ + \text{I}_{(\text{g})}^- \rightarrow \text{K}^+ \text{I}^-_{(\text{s})}$);

b) $A_{\text{I(g)}} -$ afinitatea pentru electron a iodului.

B) Molecula de iod se poate scinda în două moduri:



Folosind datele termochimice corespunzătoare:

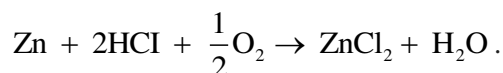
a) calculați variația de entalpie ce însoțește procesul (1);

b) calculați variația de entalpie ce însoțește procesul: $\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}_{(\text{g})}^-$;

c) considerându-se procesele de recombinație a fragmentelor rezultate în scindările (1) și (2), precizați care proces este favorizat termodinamic.

Subiectul III **25 puncte**

O lamă de zinc pur, cu masa suficient de mare, este pusă în contact cu o soluție apoasă bine oxigenată ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm} = \text{const.}$) care conține HCl și ZnCl_2 . Concentrația HCl și concentrația ZnCl_2 sunt $C_{\text{HCl}} = 1 \text{ M}$, respectiv $C_{\text{ZnCl}_2} = 1 \text{ M}$, iar temperatura electrolitului este de 25°C . „Dizolvarea” Zn în această soluție ar putea fi reprezentată prin ecuația:



Cunoscându-se potențialele standard de reducere: $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,762 \text{ V}$ și $\varepsilon_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V}$, se cere:

a) precizați dacă Zn „se dizolvă” sau nu în soluția dată;

b) dacă Zn „se dizolvă” în soluția dată, considerându-se volumul soluției constant, determinați prin calcul concentrația molară a ionilor Zn^{2+} la care procesul spontan încetează. Explicați concluzia la care ați ajuns.

Informație:

Pentru procesul de reducere: $\text{ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{red}$, ecuația lui Nernst pentru potențialul de reducere, la 25°C , este:

$$\varepsilon_{\text{ox/red}} = \varepsilon_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}, \text{ unde } [\text{ox}] - \text{concentrația formei oxidate, } [\text{red}] - \text{concentrația formei}$$

reduse, n - numărul de electroni implicat în procesul redox.

Subiectul IV **30 puncte**

Ecuația reacției de descompunere a substanței X este: $\text{X(g)} \rightarrow 2\text{Y(g)} + 2\text{Z(g)}$.

La descompunere, presiunea totală (P) în sistem variază astfel:

t (s)	0	200	400	600	800	1200	1600
P (Torr)	300	463,2	596,8	706	795,7	929	1018,3

Temperatura se menține constantă și este 298 K . De asemenea, volumul reactorului este constant și amestecul de reacție se comportă ca un gaz perfect. Se cer:

a) verificați faptul că reacția de descompunere a substanței X este de ordinul 1;

b) determinați constanta de viteză și timpul de înjumătățire;

c) calculați presiunea amestecului de reacție după 15 minute și la sfârșitul reacției;

d) cunoscându-se energia de activare, $E_a = 10^4 \text{ J/mol}$, calculați temperatura la care, în 800 s, reacționează 90% din cantitatea inițială de substanță X.

Informații:

- 1) Pentru reacțiile de ordinul 1: $\ln \frac{C_{0(X)}}{C_X} = k \cdot t$, unde $C_{0(X)}$ - concentrația inițială a reactantului X, iar C_X - concentrația la momentul t a reactantului X, k - constanta de viteză.
- 2) Timpul de înjumătățire, $t_{1/2}$, reprezintă timpul în care concentrația inițială a reactantului scade la jumătate.

Se dau:

- mase atomice: H – 1, C – 12, N – 14, O – 16, Na – 23, K – 39, I – 127, Zn – 65, Cl – 35,5
- volumul molar (c.n.): $V_m = 22,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- numărul lui Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- constanta universală a gazelor: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- numărul lui Faraday: $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore

Subiecte elaborate și prelucrate de:

prof. Irina Popescu, Colegiul Național „I. L. Caragiale”, Ploiești

prof. Iuliana Costeniuc, Colegiul Național „Grigore Moisil”, București

prof. Vasile Sorohan, Colegiul Național „Costache Negruzzi”, Iași